

# 季铵树脂上硫酸铀酰络离子的红外光谱研究\*

许嘉中 许根福

(北京铀矿选冶研究所)

本文用红外光谱研究了季铵树脂吸附的硫酸铀酰络合物。树脂吸附 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 时, $\text{UO}_2^{2+}$ 的 $\nu_3$ 峰值为 $918\text{cm}^{-1}$ ,吸附 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{3-}$ 时,该峰值为 $910\text{cm}^{-1}$ 。树脂在组成接近铀水冶条件的吸附液中吸附平衡后,吸附 $n$ 值为 $2.5-2.7$ 的 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_n^{2-2n}$ ,其 $\text{UO}_2^{2+}$ 的 $\nu_3$ 峰与树脂的季铵峰合并于 $900\text{cm}^{-1}$ ;该树脂在KBr压片中会发生转换反应,使硫酸铀酰络离子转成 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 。还利用红外光谱定量测定反应终了的自由硫酸根量,在化学当量法求得的树脂吸附铀量及 $\text{SO}_4^{2-}$ 量基础上,计算了 $n$ 值。

**关键词** 红外光谱, 硫酸铀酰络离子, 阴离子交换。

## 一、引言

在文献[1]中用化学当量法研究了季铵树脂在含铀酰的酸性硫酸钠溶液中的吸附平衡。该法不能直接确定树脂吸附的离子。而红外光谱则可直接测定红外活性离子的化学状态。近来,采用X-射线衍射及红外光谱研究硫酸铀酰络合物的晶体结构<sup>[2]</sup>或非水溶液中的络合物组成<sup>[3]</sup>,已引起人们的重视。Heitner-Wirguin等<sup>[4]</sup>利用红外光谱研究表明,在特定的吸附液组成下,阴离子交换树脂吸附 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 或 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{3-}$ 。

本文着重研究了季铵树脂上硫酸铀酰络离子的红外光谱,确定了含铀树脂在溴化钾压片中所发生的转换反应,并定量测定了反应终了的自由 $\text{SO}_4^{2-}$ 量。在化学当量法<sup>[1]</sup>求得的含铀树脂上的铀及 $\text{SO}_4^{2-}$ 量的基础上,计算了树脂吸附的硫酸铀酰络离子平均组成 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_n^{2-2n}$ 的 $n$ 值。

## 二、实 验

树脂及铀酰盐的红外光谱用Perkin-Elmer 599B红外分光光度计测定。按文献[1]的方法制备含铀树脂。在测定红外光谱前,将树脂预先在 $60^\circ\text{C}$ 下烘8h,磨细,称取1—2mg样品,与200mg KBr在研钵中研细,并经振动,进一步磨细并混匀,最后制得测量用的锭片(直径13mm,抽气并加压10t,时间为2min)。糊状法中采用液体石蜡作树脂的分散介质。

二硫酸铀酰钾晶体的制备及其X-射线鉴定结果与文献[5]相同。

\*本文和文献[1]合写成的“季铵树脂在硫酸铀酰溶液中的吸附平衡研究”论文参加了1986年国际核化学与放射化学会议。

1986年8月23日收到。

### 三、结果和讨论

铀酰离子为线型的三原子结构( $\text{OUO}_2^{2+}$ ), 对称性为 $D_{\infty h}$ 。它有三个振动频率, 其红外活性的非对称伸缩振动 $\nu_3$ , 位于 $930\text{cm}^{-1}$ 附近, 为强吸收峰。在研究和鉴定铀酰络合物时, 主要测定 $\nu_3$ 值。一般它在 $800\text{—}1000\text{cm}^{-1}$ 范围内移动, 主要与 $\text{UO}_2^{2+}$ 同配位体的配位状态有关。我们测得二硫酸铀酰钾晶体的红外光谱表明, 这时 $\text{UO}_2^{2+}$ 的 $\nu_3$ 位于 $920\text{cm}^{-1}$ 。这与文献[6]结果一致。对于三硫酸铀酰盐中 $\text{UO}_2^{2+}$ 的 $\nu_3$ , 我们没有进行实验测定, 但从配位体数目增加, O—U—O键削弱,  $\nu_3$ 应向低波数方向移动。

自由硫酸根离子具有四面体结构, 对称性为 $T_d$ , 其 $\nu_3$ 和弯曲振动 $\nu_4$ 是红外活性的。作为双配位的络合 $\text{SO}_4^{2-}$ , 其 $\nu_3$ 及 $\nu_4$ 均分裂成三个峰, 且峰的位置与配位状况有关<sup>[7]</sup>, 即螯合双配位时 $\nu_3$ 分裂为 $1240, 1125, 1040\text{—}1015\text{cm}^{-1}$ ; 桥式双配位时相应为 $1195, 1110, 1030\text{cm}^{-1}$ 。文献[5, 8]指出, 在 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 离子中, 二个 $\text{SO}_4^{2-}$ 都是桥式双配位; 在 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 离子中, 仅有一个 $\text{SO}_4^{2-}$ 是螯合双配位, 其余的都是桥式双配位。

$\text{SO}_4^{2-}$ 型季铵树脂与含有不同浓度的硫酸钠(或铵)的硫酸铀酰溶液( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $0.05\text{mol/l}$ ;  $\text{pH}2.5$ ) 吸附平衡后, 其红外光谱示于图1。由图1可见,  $\text{UO}_2^{2+}$ 的 $\nu_3$ 峰及络合 $\text{SO}_4^{2-}$ 的 $\nu_3$ 和 $\nu_4$ 分裂峰均明显出现。从 $\text{UO}_2^{2+}$ 的 $\nu_3$ 峰位移规律以及吸附平衡液中外加硫酸盐浓度对树脂吸附铀酰络合物可能的影响来看, 吸附液中不加入其它硫酸盐时, 树脂上 $\text{UO}_2^{2+}$ 的 $\nu_3$ 位于 $918\text{cm}^{-1}$ , 树脂吸附的是 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ; 吸附液中外加 $2\text{mol/l}$   $\text{SO}_4^{2-}$ , 树脂上 $\text{UO}_2^{2+}$ 的 $\nu_3$ 位于 $910\text{cm}^{-1}$ , 树脂吸附的是 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 。这与文献[4, 9]的结论一致。至于外加硫酸根浓度为 $0.5\text{mol/l}$ 时, 在 $900\text{cm}^{-1}$ 处出现宽吸收峰(与树脂的季铵峰 $890\text{cm}^{-1}$ 合并), 表明树脂吸附的 $\text{UO}_2^{2+}$ 不是单一的 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 或 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ , 可能是一种中间络离子 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_n^{2-2n}$ ,  $n$ 值在2—3之间。

树脂从基本组成接近铀水冶条件的含铀酰的酸性硫酸钠溶液中吸附平衡<sup>[1]</sup>后, 其红外光谱示于图2。由图2可见, 各个树脂样品的 $\text{UO}_2^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 的吸收峰基本一致,  $900\text{cm}^{-1}$ 峰形状很相似, 尤其是糊状法的谱图。这说明树脂吸附的 $\text{UO}_2^{2+}$ 也是 $n$ 值为2—3间的 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_n^{2-2n}$ 离子。

实验还发现, 用KBr压片法测定上述吸附铀的树脂的红外光谱时, 其谱图随旋片放置时间而变(见图3), 即 $900\text{cm}^{-1}$ 宽吸收峰逐渐分裂成二个峰( $918\text{cm}^{-1}$ 及 $890\text{cm}^{-1}$ ); 与 $\text{UO}_2^{2+}$

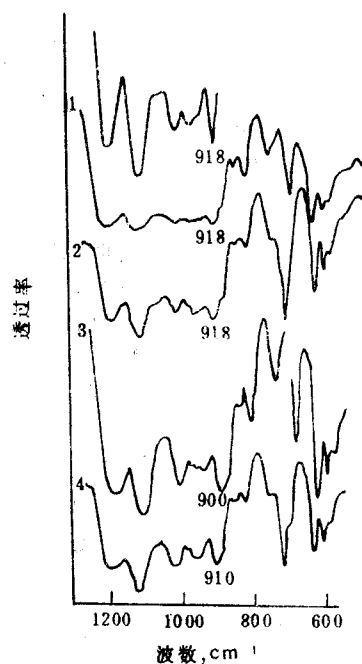
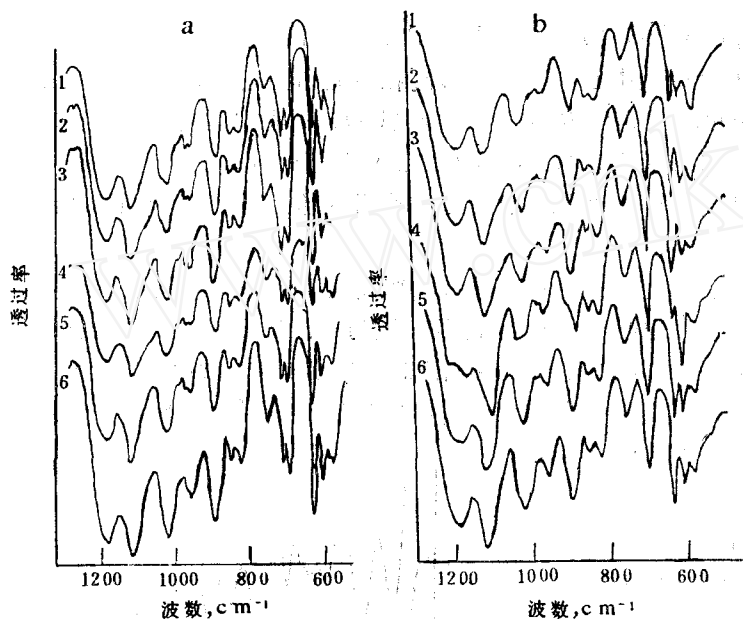


图1 外加硫酸盐浓度对树脂红外光谱的影响  
1——不外加硫酸盐; 2——外加 $0.1\text{mol/l}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (糊状法); 3——外加 $0.5\text{mol/l}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  
4——外加 $2.0\text{mol/l}$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (糊状法)。

配位的络合 $\text{SO}_4^{2-}$ 的 $\nu_3$ 和 $\nu_4$ 分裂峰逐渐减小；而相应地属于自由 $\text{SO}_4^{2-}$ 的 $\nu_3$  ( $1105\text{cm}^{-1}$ ) 及 $\nu_4$  ( $611\text{cm}^{-1}$ ) 峰逐渐增强。

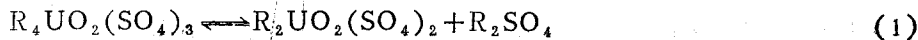


a、糊状法                      b、溴化钾压片法

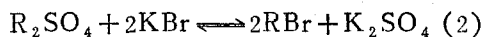
图2 含铈树脂的红外光谱图

- 1— $\mu=0.3$ ,  $\text{H}^+=39.8 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ ,  $\text{U}=0.5 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ ;
- 2— $\mu=0.3$ ,  $\text{H}^+=20.0 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ ,  $\text{U}=0.5 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ ;
- 3— $\mu=0.1$ ,  $\text{H}^+=20.0 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ ,  $\text{U}=0.5 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ ;
- 4— $\mu=0.5$ ,  $\text{H}^+=20.0 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ ,  $\text{U}=0.5 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ ;
- 5— $\mu=0.5$ ,  $\text{H}^+=20.0 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ ,  $\text{U}=1.0 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ ;
- 6— $\mu=0.5$ ,  $\text{H}^+=20.0 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ ,  $\text{U}=2.0 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ .

文献[10]指出，吸附在树脂上的硫酸铈酰络合物按下式平衡，只是反应速度较慢而已。



另一方面，实验结果(图4)及文献[11]均证明，在锭片中KBr与 $\text{R}_2\text{SO}_4$ 之间存在交换反应，即



因而使式(1)向右移动。由于锭片中KBr量为树脂量的百倍，Br与季铵基团的亲合力又较大，故反应(2)向右进行得较彻底。可以认为，锭片放置较长时间后，树脂上的 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 转成 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 。

根据上述实验及推断，锭片中增加的自由 $\text{SO}_4^{2-}$ 是由 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 转化提供的。确定

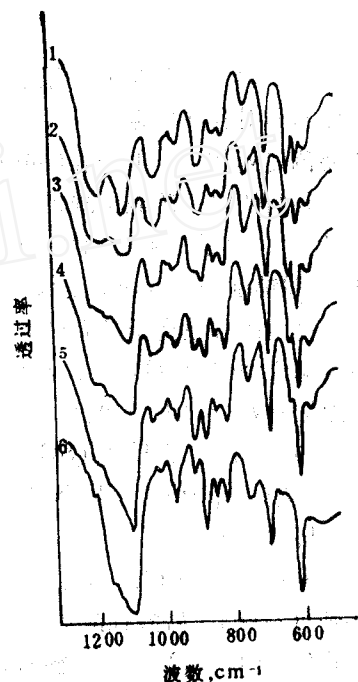


图3 树脂—KBr压片放置后的红外光谱

- 5号含铈树脂。
- 1—压片后立即测定；
- 2—放置5min；
- 3—放置30min；
- 4—放置4.5h；
- 5—放置8d；
- 6— $\text{SO}_4^{2-}$ 型树脂(供对照)。

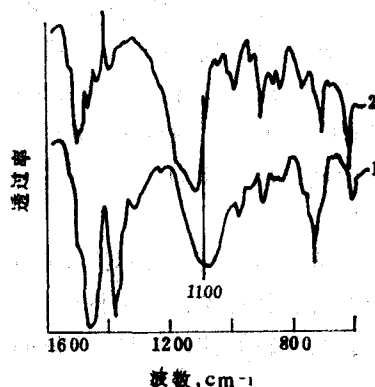


图4  $\text{SO}_4^{2-}$ 型树脂的红外光谱

- 1—糊状法；                      2—KBr压片法。

该增量后, 就可以计算树脂上  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_{\frac{1}{2}}^-$  的原始量, 通过下式计算  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_{\frac{1}{2}}^{2-}$  中的  $n$  值:

$$n = 2 + \left( \frac{\text{自由硫酸根增加量}}{\text{树脂吸附的铀量}} \right) \quad (3)$$

用基线法及光密度比法, 进行了红外光谱定量测定。选定自由  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\nu_3$  ( $1105\text{cm}^{-1}$ ) 为分析峰, 以树脂 C-H 键的  $\sim 1500\text{cm}^{-1}$  峰为内标峰, 计算它们的光密度比。测定时控制  $1105\text{cm}^{-1}$  峰基线位置在透过率 80% 处。用不同比例的  $\text{Cl}^-$  型树脂和  $\text{SO}_4^{2-}$  型树脂的混合物测定工作曲线 (图 5)。

为了由铀片测定自由  $\text{SO}_4^{2-}$  的增量, 需测定其原始量及反应终了值。由于原始含铀树脂中的  $\text{R}_2\text{SO}_4$  以及与  $\text{UO}_2^{2+}$  配位的络合  $\text{SO}_4^{2-}$ , 在  $1105\text{cm}^{-1}$  均有吸收, 无法区分或扣除。因此, 以化学当量法求得的样品树脂中  $\text{R}_2\text{SO}_4$  为原始值<sup>[1]</sup>。对于反应终了的铀片, 在计算自由  $\text{SO}_4^{2-}$  含量时, 要扣除树脂上  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_{\frac{1}{2}}^-$  离子在  $1105\text{cm}^{-1}$  处的吸收: 纯  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_{\frac{1}{2}}^-$  型树脂的  $A_{(1105)}/A'_{(1500)}$  为 1.02, 然后根据样品树脂的铀含量按  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_{\frac{1}{2}}^-$  计所占树脂容量分数, 两者的乘积即为样品树脂中  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_{\frac{1}{2}}^-$  在  $1105\text{cm}^{-1}$  处的背景值。  $\text{RHSO}_4$  在  $1105\text{cm}^{-1}$  处几乎没有吸收, 而且含量不高, 故由它提供的背景可忽略。铀片放置时间与自由  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $A_{(1105)}/A'_{(1500)}$  光密度比的关系列入表 1。

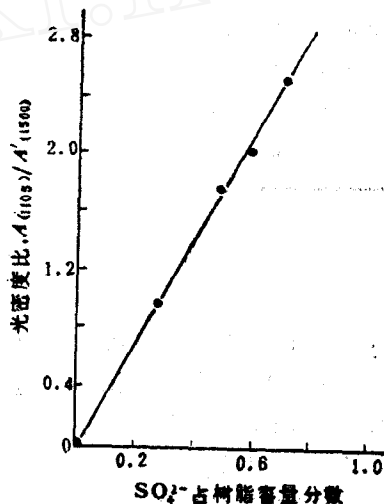


图5 测定  $\text{SO}_4^{2-}$  的工作曲线

表1 铀片放置时间与光密度比关系

铀片放置时间, d	7	50	90
自由 $\text{SO}_4^{2-}$ 的 $A_{(1105)}/A'_{(1500)}$	2.24	2.46	2.45

为了可靠起见, 需以铀片放置 90 天的光谱图进行光密度计算。对图 2 所列 6 个样品树脂测定的结果及计算值均列入表 2。从表 2 可见, 由红外光谱法测得的  $n$  值与化学当量法的结果基本一致。这不仅有力地证明了文献 [1] 研究所得结果, 而且也证明了铀片中确实发生了如下的总反应:

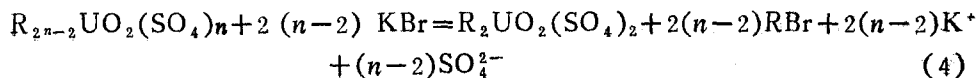


表2 含铀样品树脂红外光谱测定结果及计算值

样 品 号	1	2	3	4	5	6
光密度比 $A_{(1105)}/A_{(1500)}$	2.03	2.42	2.54	2.45	2.34	2.27
树脂上 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 在 $1105\text{cm}^{-1}$ 的背景值	0.194	0.253	0.303	0.218	0.287	0.349
自由 $\text{SO}_4^{2-}$ 提供的 $A_{(1105)}/A_{(1500)}$	1.84	2.17	2.24	2.23	2.05	1.92
$\text{SO}_4^{2-}$ 占树脂容量分数	0.52	0.61	0.63	0.63	0.58	0.54
自由 $\text{SO}_4^{2-}$ 总量, mmol	1.52	1.78	1.81	1.64	1.69	1.57
自由 $\text{SO}_4^{2-}$ 增量, mmol	0.27	0.52	0.50	0.45	0.56	0.59
$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_n^{2-2n}$ 的 $n$ 值	2.5	2.7	2.6	2.7	2.7	2.6
化学当量法的 $n$ 值 <sup>[1]</sup>	2.5	2.6	2.4	2.7	2.6	2.5

#### 四、结 语

1. 二硫酸铀酰钾晶体及吸附 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 的季铵树脂的红外光谱表明, 其中 $\text{UO}_2^{2+}$ 的 $\nu_3$ 峰位于 $918\text{cm}^{-1}$ 。当树脂吸附的 $\text{UO}_2^{2+}$ 为 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 时,  $\text{UO}_2^{2+}$ 的 $\nu_3$ 峰位于 $910\text{cm}^{-1}$ 。

2. 当吸附平衡液中外加硫酸盐浓度剧增时(如 $\text{SO}_4^{2-}$ 高达 $2.0\text{mol/l}$ ), 树脂上的硫酸铀酰络离子转变为 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 。当溶液的铀及硫酸根浓度和pH值变化不大时(接近于铀水冶条件), 树脂吸附的铀酰络离子以平均组成 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_n^{2-2n}$ 表示, 则 $n$ 值为 $2.5-2.7$ 。

3. 当树脂吸附 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_n^{2-2n}$ 离子,  $n$ 值为 $2-3$ 间, 则 $\text{UO}_2^{2+}$ 的 $\nu_3$ 峰与树脂的季铵峰( $890\text{cm}^{-1}$ )合并于 $900\text{cm}^{-1}$ 处, 这可能意味着 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_n^{2-2n}$ 不是 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{2-}$ 的简单混合物, 对此有待作进一步研究。

邱陵教授审阅了本文并提出了宝贵意见, 向华、陈瑞澄工程师协助样品的红外光谱测定, 马明煌工程师作了X-射线衍射测定, 特致谢意。

#### 参 考 文 献

- [1] 许根福等, 核化学与放射化学, 9 (1), 50(1987)。
- [2] Niinistö, L. et al., *Acta Chem. Scand.* A32, 647 (1978)。
- [3] Вловенко, В.М. и др., *Радиохимия*, 10 (2), 258 (1968)。
- [4] Heitner-Wirguin, C. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35, 3341 (1973)。
- [5] Niinistö, L., *Acta Chem. Scand.*, A33, 621 (1979)。
- [6] Курнакова, Н.С., *Комплексные Соединения Урана*, Москва, «Наука», 1964, стр. 334。
- [7] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Ed., New York, John Wiley & Sons, 1978, p. 239。
- [8] Михайлов, Ю.Н., *Координационная Химия*, 3, 508 (1977)。
- [9] Majchrzak, K., *Nukleonika*, 16 (7-8), 325 (1971)。
- [10] 冯建兴等, 原子能, (5), 516 (1965)。
- [11] Buijs, K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 229 (1962)。

# A STUDY OF URANYL SULPHATE COMPLEXES ON QUATERNARY AMMONIUM RESIN WITH INFRARED SPECTROMETRY

XU JIAZHONG XU GENFU

(Beijing Research Institute of Uranium Ore Processing)

## ABSTRACT

In this paper uranyl sulphate species adsorbed on quaternary ammonium resin are studied with infrared spectrometry. It has been found that when  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_{\frac{3}{2}}^-$  or  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^-$  is adsorbed the asymmetric stretch of  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\nu_3$ , is observed at  $918\text{ cm}^{-1}$  or  $910\text{ cm}^{-1}$  respectively. When the resin is brought to equilibrium with the solution similar to that used in uranium hydrometallurgy, the value of  $n$  in the complex  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_{\frac{2-n}{2}}^{2-2n}$  is 2.5—2.7,  $\nu_3$  of  $\text{UO}_2^{2+}$  and the peak assigned to quaternary ammonium group of the resin are merged at  $900\text{ cm}^{-1}$ . After the loaded resin is pressed into disks with KBr, exchange reaction takes place, thus uranyl sulphate complexes turn to  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_{\frac{3}{2}}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ . According to the amount of U and  $\text{SO}_4^{2-}$  on loaded resin found from chemical equivalent method and the final free  $\text{SO}_4^{2-}$  determined by IR, the value of  $n$  is calculated.

**Key words** Infrared spectra, Uranyl sulphate species, Anion exchange.